



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111825122 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 202010726027.4

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2020.07.24

C01G 49/00 (2006.01)

B01J 3/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111825122 A

审查员 陈田

(43) 申请公布日 2020.10.27

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

专利权人 山东省地质科学研究院

(72) 发明人 梁文 张珊熔 李增胜 何程程

孟勇 李和平

(74) 专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所

(普通合伙) 52116

代理人 田常娟

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法

(57) 摘要

本发明公布了一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,使用硫化镁和硫化亚铁按照掺杂比例称量,在氩气手套箱中研磨混合均匀作为起始原料;将混合物粉末压成圆柱,端面用硫粉圆片盖住装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,并置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;在六面顶大压机进行高温高压反应,将反应后的圆柱样品取出,用细砂纸打磨抛光后放入惰性气体氛围保存。所得样品为高温高压下烧结的高密度块材,空隙度较小,即使表面被氧化,但氧化层能够保护块材、避免样品内部继续氧化,有利于样品保存,在原料中加入少量硫化钙CaS和硫化锰MnS,可以生成含钙锰硫化镁铁的衍生物,以此模拟水星表明成分更复杂的硫化物。

1. 一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的硫化镁 MgS 和分析纯的硫化亚铁 FeS 按照硫化镁铁 $Mg_{1-x}Fe_xS$ 化学计量比称量,研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5mm \times 5mm$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉 S 压成 $\Phi 5mm \times 0.5mm$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于 h -BN管中,以 h -BN为传压介质;步骤3所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用铂金子母扣扣紧组成铂金外腔;

步骤4、将步骤3中装有样品的 h -BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为 $500^\circ C$,压力为 $0.2GPa$,反应时间为15分钟;

步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出硫化镁铁圆柱形块材样品;

步骤6、使用细砂纸将硫化镁铁圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,在氩气氛围保存。

2. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,其特征在于,步骤1、2、3、5、6的操作均在氩气保护的手套箱中进行,防止硫化镁遇空气分解。

3. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,其特征在于,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔铂金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于 h -BN管中,用 h -BN片密封,最后将 h -BN管组装在高压合成组装块中。

4. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,其特征在于,步骤1中控制硫化镁和硫化亚铁化学计量比,可以合成不同成分的硫化镁铁。

5. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,其特征在于,步骤1中在原料中加入硫化钙 CaS 和硫化锰 MnS ,可以生成 $Mg-Fe-Ca-Mn$ 含钙锰的硫化镁铁的衍生物。

一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,属于行星科学研究领域。

背景技术

[0002] 镁铁是地球及类地行星上元素丰度最高的两种元素。对地球来说,根据林伍德地幔岩模型所描述的地幔矿物分布和成分估计,几乎所有的含铁地幔矿物都可以归为镁铁固溶体,如橄榄石 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 、布里基曼石 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 、铁方镁石 $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ 、铁菱镁矿 $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 和铬铁矿 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 等等。水星同属于类地行星富含镁铁元素,所不同的是,地球富硅和氧,而水星是一个极度缺氧但同时富硫和碳的行星。根据美国国家航空航天局发射的信使号以及搭载的X射线分光光度计(XRS)的探测结果表明,水星表面存在大量的硫化物,主要成分为硫化镁铁,还包括少量的钙和锰,类似于地球上地幔矿物的镁铁固溶体。因此,硫化镁铁的物理/化学性质对研究水星表明物质极其元素配分以及模拟水星结构和起源有着重要的科学意义。

[0003] 然而,硫化镁化学性质非常活泼,遇到水会分解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_2S ,遇到空气会被氧化生成 MgSO_4 ,这对人工合成硫化镁铁造成技术困难。目前,利用石英真空管封管技术可以有效解决部分材料不稳定、易氧化的问题,例如,铁基超导111型 LiFeAs 可以用锂粉 Li 、铁粉 Fe 和砷粉 As 在真空管中直接烧结得到。然而,相比于较重的砷 As ,硫 S 单质具有极强的挥发性。高温烧结过程中,硫化物会发生自氧化还原进行脱硫反应,硫极易挥发、造成损失。烧结温度越高、烧结时间越长,脱硫反应越严重。因此,虽然真空管能够避免硫化物的氧化,但由于开放体系无法控制硫逸度、无法解决脱硫反应和硫单质挥发的问题,实际难以按照硫化物的理想配比进行固相反应,无法保证产物的纯度。

[0004] 基于此,需要设计一种新的反应组装,通过控制氧逸度和硫逸度,模拟水星上缺氧、富硫和富碳的环境来合成高纯度的硫化镁铁。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述问题,提供一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,以解决目前水星表面硫化物研究的技术难题。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、使用分析纯的硫化镁 MgS 和分析纯的硫化亚铁 FeS 按照硫化镁铁 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 化学计量比称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0008] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉 S 压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0009] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的

样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0010] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0011] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出硫化镁铁圆柱形块材样品;

[0012] 步骤6、使用细砂纸将硫化镁铁圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,在氩气氛围保存

[0013] 进一步的,步骤1、2、3、5、6的操作均在氩气保护的手套箱中进行,防止硫化镁遇空气分解。

[0014] 进一步的,步骤3所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用铂金子母扣扣紧组成铂金外腔。

[0015] 进一步的,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔铂金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于,h-BN管中,用h-BN片密封,最后将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0016] 进一步的,步骤4所述高温高压反应的温度为500℃,压力为0.2GPa,反应时间为15分钟。

[0017] 进一步的,步骤1中控制硫化镁和硫化亚铁化学计量比,可以合成不同成分的硫化镁铁。

[0018] 进一步的,步骤1中在原料中加入硫化钙CaS和硫化锰MnS,可以生成Mg-Fe-Ca-Mn含钙锰硫化镁铁的衍生物。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 1、设计全密闭双样品腔组装,通过控制高温高压反应条件来解决硫化物较差的化学稳定性,固相反应在实验上极难控制的问题。具体来说,高温高压条件使得石墨-铂金双样品腔组装形成一个完全密闭的系统,其作用在于:(1)石墨样品腔为内样品腔,高温高压下具有很强的吸附性和润滑性。它能够完全吸附样品腔内残留的氧,控制样品腔的氧逸度和还原性,确保硫化物不被氧化。同时,我们在样品上下底面所加硫片在高温下会挥发,而石墨腔内壁能够吸附所挥发的硫,在整个石墨-样品交界面形成一层硫的保护膜来控制硫逸度,利用硫挥发份饱和的环境来抑制硫化物的脱硫反应。此外,石墨样品腔具有很强的润滑性,能够很好的贴合在样品外壁,并且有效隔开样品和铂金外样品腔,避免硫化物直接接触腐蚀铂金。(2)铂金样品腔为外样品腔,高温高压下具有极强的延展性和可塑性。它包裹石墨样品腔形成完全密闭的系统,保证腔内硫无法向外界扩散。同时,石墨样品腔在温度压力梯度影响下,容易产生不规则形变,而铂金样品腔的可塑性确保样品腔为圆柱形,避免了不规则形变。此外,铂金样品腔有效隔开了石墨样品腔和传压介质h-BN,避免了高温下石墨在h-BN界面上的扩散。综合上述(1)和(2),我们设计的石墨-铂金双样品腔组装,以控制氧逸度和硫逸度为前提,在高温高压完全密闭的环境下,避免氧化以及脱硫反应来确保硫化镁铁的稳定性,模拟富硫和富碳环境,使得MgS和FeS能够按照化学计量比控制生成 $Mg_{1-x}Fe_xS$ 。

[0021] 2、除双样品腔的设计,高温高压反应条件控制也是固相法合成硫化镁铁的关键因素。我们通过大量实验发现,压力0.2GPa,温度500℃,反应时间15min为最佳反应条件,理由

在于：(1) 较高的压力下会倾向黄铁矿的生成由于其极强的高压稳定性。如果压力过高，会发生副反应： $\text{FeS} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$ ，使得铁含量损失。因此，我们设置反应压力为0.2GPa，而这个压力也是六面顶压机能够设定的最低压力，能够将高压组装快完全密封。(2) 由于温度梯度的原因，六面顶压机反应温度一般设置间隔最少为50℃。我们发现，设定反应温度为450℃，固相反应不完全，有少量原料相残留。设定反应温度为550℃，产物除 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 外，还有极少量的 FeS_2 。设定反应温度为500℃，固相反应较理想，产物为纯的 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ，无杂相。(3) 由于压力能够大幅度降低反应活化能、促进反应速率，这使得MgS和FeS的固相反应能够在15min内快速进行，防止长时间烧结硫化物造成化学性质不稳定的因素。相比较，常压下的固相反应速率要慢得多，烧结时间一般不少于12h。

[0022] 3、本发明方法得到的硫化镁铁为高温高压下烧结的高密度块材，其化学稳定性高于常压下烧结的粉末，该高密度块材空隙度较小，即使表面被氧化，但氧化层能够保护块材、避免样品内部继续氧化，有利于硫化镁铁样品保存。

[0023] 4、本发明硫化镁铁的合成方法也解决了对硫化镁铁的衍生物合成的技术难题，步骤1中在原料中加入少量硫化钙CaS和硫化锰MnS，可以生成Mg-Fe-Ca-Mn含钙锰硫化镁铁的衍生物，以此模拟水星表明成分更复杂的硫化物。

[0024] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

具体实施方式

[0025] 实施例1

[0026] 一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法，包括以下步骤：

[0027] 步骤1、使用分析纯的硫化镁MgS和分析纯的硫化亚铁FeS按照摩尔比4:1称量，研磨混合均匀作为起始原料；

[0028] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱，使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片，准备两个硫粉圆片；

[0029] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品，样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片，制成样品，将制成的样品置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0030] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应，温度为500℃，压力为0.2GPa，反应时间为15分钟；

[0031] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出，使用金刚石切刀将铂金切开，剥去铂金-石墨双样品腔，取出硫化镁铁 $\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{S}$ 圆柱形块材样品；

[0032] 步骤6、使用细砂纸将硫化镁铁圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光，在氩气氛围保存。

[0033] 进一步的，步骤3所述将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品在铂金-石墨双样品腔的组装过程具体为：

[0034] 步骤(1)：在车床上加工内径 $\Phi 5\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7\text{mm}$ 、高为8mm的石墨管。在车床上加工 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为1mm的石墨片两个，由石墨管和一对石墨片组成1mm厚的石墨样品内腔；

[0035] 步骤(2)：加工白金子母扣，子口尺寸为内径 $\Phi 7\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、高8.1mm，母口尺寸为内径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.4\text{mm}$ 、高8.1mm；

[0036] 步骤(3):将石墨管-石墨片组成石墨样品腔、白金子母扣组成白金-石墨样品腔。两个硫粉原片放置在圆柱形样品的上下底面,置于石墨内样品腔中,然后整体再用白金子母扣密封;

[0037] 步骤(4):在车床上将大小为 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 7.4\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将装有硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品的白金-石墨样品腔塞入管中,两端拿 $\Phi 7.4\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封,再将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0038] 步骤(5)将h-BN管组装在高压合成组装块的具体过程为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 14\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 14\text{mm}$ 、内径 $\Phi 12\text{mm}$ 的圆形石墨加热管;在石墨加热管中间放置 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0039] 进一步的,步骤1、2、3、5、6的操作均在氩气保护的手套箱中进行,防止硫化镁遇空气分解。

[0040] 进一步的,步骤1中在原料中加入硫化钙CaS和硫化锰MnS,可以生成Mg-Fe-Ca-Mn含钙锰硫化镁铁的衍生物。

[0041] 实施例2

[0042] 一种固相反应直接合成高密度硫化镁铁块材的方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤1、使用分析纯的硫化镁MgS和分析纯的硫化亚铁FeS按照摩尔比1:3称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0044] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0045] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入白金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0046] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,温度为 500°C ,压力为 0.2GPa ,反应时间为15分钟;

[0047] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将白金切开,剥去白金-石墨双样品腔,取出硫化镁铁 $\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$ 圆柱形块材样品;

[0048] 步骤6、使用细砂纸将硫化镁铁圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,在氩气氛围保存。

[0049] 进一步的,步骤3所述将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品在白金-石墨双样品腔的组装过程具体为:

[0050] 步骤(1):在车床上加工内径 $\Phi 5\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7\text{mm}$ 、高为 8mm 的石墨管。在车床上加工 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 1mm 的石墨片两个,由石墨管和一对石墨片组成 1mm 厚的石墨样品内腔;

[0051] 步骤(2):加工白金子母扣,子口尺寸为内径 $\Phi 7\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、高 8.1mm ,母口尺寸为内径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.4\text{mm}$ 、高 8.1mm ;

[0052] 步骤(3):将石墨管-石墨片组成石墨样品腔、白金子母扣组成白金-石墨样品腔。两个硫粉原片放置在圆柱形样品的上下底面,置于石墨内样品腔中,然后整体再用白金子母扣密封;

[0053] 步骤(4):在车床上将大小为 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 7.4\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将

装有硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品的白金-石墨样品腔塞入管中,两端拿 $\Phi 7.4\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封,再将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0054] 步骤(5)将h-BN管组装在高压合成组装块的具体过程为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 14\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 14\text{mm}$ 、内径 $\Phi 12\text{mm}$ 的圆形石墨加热管;在石墨加热管中间放置 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0055] 进一步的,步骤1、2、3、5、6的操作均在氩气保护的手套箱中进行,防止硫化镁遇空气分解。

[0056] 进一步的,步骤1中在原料中加入硫化钙CaS和硫化锰MnS,可以生成Mg-Fe-Ca-Mn含钙锰硫化镁铁的衍生物。

[0057] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。